

Ziegler-Natta 催化配位聚合反应中 AlR_3 组分对催化剂活性影响的理论研究*

俞晨 薛石雷 郭洪猷 曹维良 任新钢 王作新**

(北京化工学院应用化学系北京, 邮政编码: 100029)

摘 要

本文采用 ASEd-MO 法对 Ziegler-Natta 型催化剂催化的 α -烯烃聚合过程中 AlR_3 组分对催化剂活性的影响进行了研究。得到了无 AlR_3 组分存在和一系列不同 AlR_3 存在时链增长过程的能量变化和相应的活化能。通过比较看出, AlR_3 存在可以明显增强催化剂活性。同时运用分子轨道分析的方法探讨了 AlR_3 增强催化活性的原因。

关键词 ASEd-MO 法、Ziegler-Natta 催化剂活性

Ziegler-Natta 型催化剂催化的 α -烯烃聚合过程的机理一直是人们感兴趣的研究课题^[2-4],其中包括聚合过程究竟按何种途径进行,助催化剂 AlR_3 对催化活性和产物规整性的影响等^[4-6]。由于反应条件和仪器水平的限制,对此进行实验研究是困难的。因此,用量子化学计算从理论上探讨这些问题是可能且十分必要的。我们已用 ASEd-MO 法研究了 Cossee 机理的合理性^[1],在此基础上,本文则着重研究 AlR_3 组分对催化活性的影响。关于 AlR_3 的作用,前人曾认为^[8], (1) AlR_3 通过配体交换使 TiCl_3 烷基化; (2) 在配体交换过程生成不饱和的八面体配位结构,从而使烯烃在空位上实现配位。但是从理论上通过计算链增长过程的活化能来考察 AlR_3 对催化活性的影响则未见报道。

计 算 方 法

计算采用原子叠加与电子离域分子轨道法 (ASEd-MO)^[9],使用自编的 ASEHMO FORTRAN 程序^[10]。我们曾用此方法研究络合催化的机理问题^[11,12],并得到合理的结论。

计算结果与讨论

1. AlR_3 组分对链增长过程活化能的影响

丙烯在 Ziegler-Natta 型催化剂上的链增长过程也就是烯烃的插入(或移位)过程(见图1)。为了从理论上考察 AlR_3 组分对链增长过程的影响,我们计算了(1)在单金属

* 1991年6月14日收到;中国科学院化学所、北京大学化学系北京分子动态及稳定结构国家实验室资助项目;

** 通讯联系人

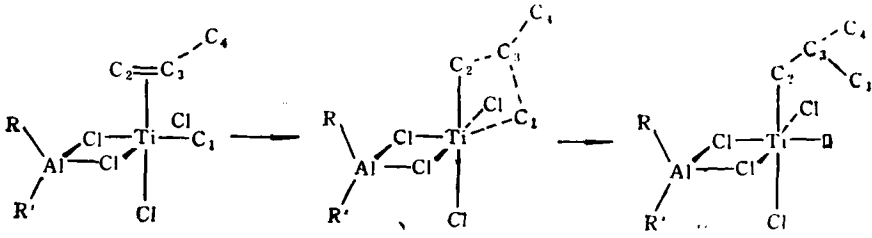
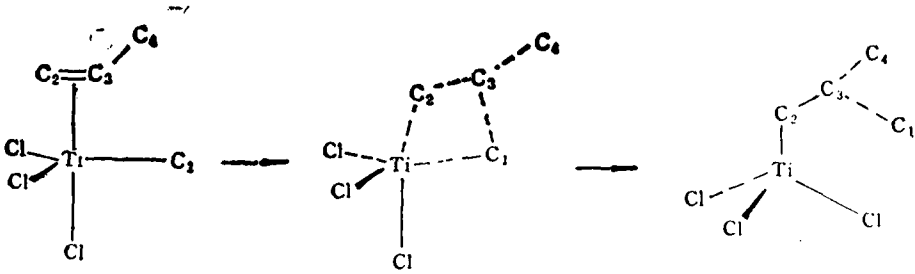
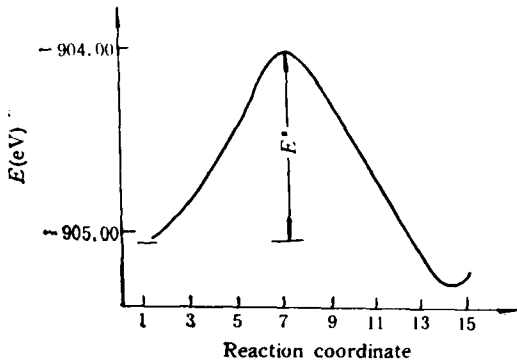


Fig. 1 Sketch of the chain propagating

Fig. 2 Sketch of the chain propagating with TiCH_3Cl_2 catalystFig. 3 Energy curve of the chain propagating with TiCH_3Cl_2 catalyst

中心 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ (无 AlR_3 组分情况) 上链增长过程(图 2)的活化能, 和(2)在双金属中心 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AlR}_2\text{Cl}$ 上, 并改换不同 R 基情况下, 相应过程(图 1)的活化能。首先计算无 AlR_3 时的过程, 即图 2 所示的丙烯插入过程。以 $\text{Ti}-\text{C}_1$ 键长 r_1 , $\text{Ti}-\text{C}_2$ 间距 r_2 , C_2-C_3 间距 r_3 , C_1 的转移角 θ 为变量。按前文方法^[1]分别计算 r_2, r_3 取一系列不同值时, 体系能量随 θ, r_1 变化的势能面, 在每个这样的势能面上可得到 r_2, r_3 取某固定值情况下的一个反应途径, 再按这些反应途径相对能量高低, 确定一条最佳反应途径及相应的坐标(反应坐标 1, 2, ..., 15), 同时可以得出反应能量曲线(图 3)。由此求出活化能为 0.95eV ($91.34\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

用同样的方法, 再计算在图 1 所示结构中 R, R' 基分别为(1) Cl, Cl ; (2) CH_3, Cl ; (3) CH_3, CH_3 ; (4) $\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$; (5) $i\text{-Pr}, i\text{-Pr}$ (为了方便将其对应的 AlR_3 表示为 $\text{AlCl}_3, \text{AlCH}_2\text{Cl}_2, \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 和 $\text{Al}(i\text{-Pr})_2\text{Cl}$) 的催化体系 (TiCH_3Cl_2 ,

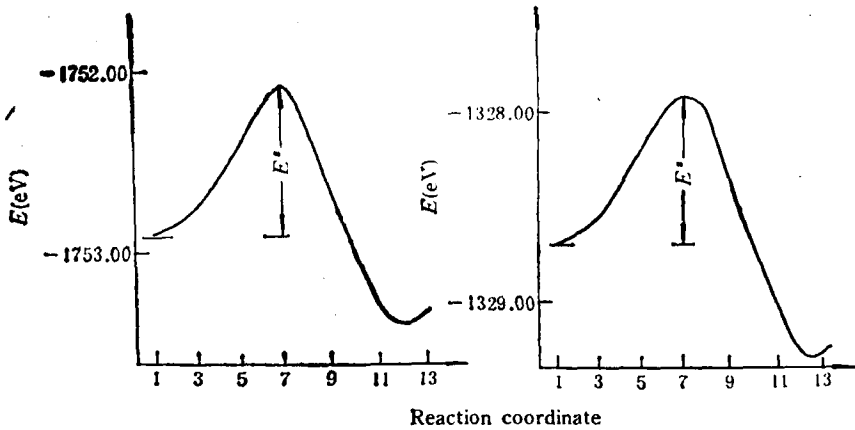


Fig. 4 Energy curve of the chain propagating with different AlR₃ system

组分不变)时, 链增长过程的能量变化, 得出每种情况的反应能量曲线(图 4, 仅表示出两条曲线, 其余形状类似)。由此得到的无 AlR₃ 和相当于不同 AlR₃ 参与下, 链增长过程的活化能列于表 1 中。可以看出, 所有 AlR₃ 参与的催化体系的活化能均比无 AlR₃ 的体系的低, 这从理论上说明了 AlR₃ 的参与使链增长过程的活化能降低, 提高了催化体系的活性。

2. 反应过程的分子轨道分析

我们对各个催化体系反应过程中 Ti—C₁ 重叠布居进行了计算(表 2)。从表中看出, 在 AlR₃ 参与的体系中, 反应途径上各步的 Ti—C₁ 键重叠布居数较之无 AlR₃ 体系相应各点的 Ti—C₁ 键重叠布居要小, 这表明 AlR₃ 组分的参与使 Ti—R 键强度减小, 即 Ti—C₁ 键被活化。

Tab. 1 Comparison of activation energy for different AlR₃ systems

System	non	AlCl ₃	AlCH ₃ Cl ₂	Al(CH ₃) ₂ Cl	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	Al(i-Pr) ₂ Cl
Activation energy (KJ·mol ⁻¹)	91.34	71.52	72.11	72.11	72.69	73.07

与此同时, 还计算了各个体系的 HOMO, LUMO 及相邻轨道的能量变化(图 5), 容易看出, 各体系的 HOMO 能量变化趋势与相应总能量变化趋势相同, 这样即可以用 HOMO 轨道能量变化情况来说明各体系的总能量变化。

计算结果表明, 在反应开始时, 含 AlR₃ 体系的 HOMO 能量比无 AlR₃ 体系的 HOMO 能量高(表 3), 而此时 HOMO 的各 AO 成分中以 Ti 和 C₁ 的各 AO 为主, 同时有 AlR₃ 组分体系中 Ti—C₁ 重叠布居比无 AlR₃ 体系的小, 与上述 Ti—C₁ 键被活化的结论相一致。当体系达到过渡态时, 有 AlR₃ 情况中的 HOMO 能量比无 AlR₃ 的低, 且其 HOMO 中的各成分主要为构成四元环过渡态结构的 Ti, C₁, C₂, C₃ 的各 AO。这说明 AlR₃ 的参与使四元环过渡态相对稳定了。因此, 上述两方面因素造成 AlR₃ 的参与使链增长过程的活化能降低, 提高了催化体系的活性。

Tab. 2 Changes of the Ti-C₁ bond population along the reaction path with different AlR systems

Reaction path \ System	non	AlCl ₃	AlCH ₃ Cl ₂	Al(CH ₃) ₂ Cl	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl
1	0.1849	0.1384	0.1383	0.1385	0.1396
2	0.1384	0.1284	0.1280	0.1288	0.1301
3	0.1783	0.1139	0.1139	0.1146	0.1153
4	0.1707	0.0894	0.0894	0.0898	0.0906
5	0.1660	0.0705	0.0705	0.0715	0.0734
6	0.1431	0.0311	0.0311	0.0311	0.0319
7	0.1351	0.0125	0.0125	0.0125	0.0128
8	0.0082	0.0029	0.0029	0.0030	0.0032
9	0.0037	-0.0013	-0.0013	-0.0013	-0.0013
10	-0.0019	-0.0071	-0.0071	-0.0071	-0.0071
11	-0.0039	-0.0080	-0.0081	-0.0084	-0.0080
12	-0.0054	-0.0099	-0.0099	-0.0099	-0.0099

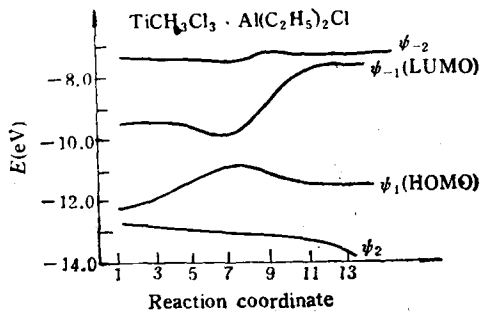


Fig. 5 Changes of MO energy along the reaction coordinates
(Only showing TiCH₃Cl₃ · Al(C₂H₅)₂Cl system, others are similar)

Tab. 3 HOMO energy at initial and transition state for each system (eV)

System	Initial state	Transition state
无	-12.187	-11.468
AlCl ₃	-12.072	-11.595
Al(CH ₃) ₂ Cl	-12.072	-11.595
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	-12.078	-11.598

参 考 文 献

- [1] 郭洪尤、余晨、曹维良、薛时雷、任新刚、王作新, 高分子学报, 1991, (2), 149
- [2] Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H., *Angew. Chem.*, 1954, 67, 541
- [3] Natta, G., *J. Polym. Sci.*, 1955, 16, 143
- [4] Cossee, P., *Tetrahedron Lett.*, 1960, 17, 12
- [5] Sinn, H., Kaminsky, W., *Adv. Organometal. Chem.*, 1980, 18, 99
- [6] Rishina, L. A., Vizen, E. I., Dyachkovsky, F. S., Troyanov, J. I., Mazo, G. N., *Eur. Polym. J.*, 1984,

20, 1027.

- [7] Zambelli, A., Longo, P., Grassi, A., Pellechia, C., Zambelli, A., *Macomol.*, **1987**, 20, 1015
[8] Armstrong, D. R., Perkin, P. G., Stewart, J. J. P., *J. Chem. Soc.*, (Dalton), **1972**, 1972
[9] Anderson, A. B., *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 1187
[10] 郭洪尤、薛时雷、曹维良、王作新, 计算机与应用化学, **1988**, 5, 174
[11] 薛时雷、郭洪尤、曹维良、王作新, 物理化学学报, **1989**, 5, 670
[12] 薛时雷、郭洪尤、曹维良、王作新, 高等学校化学学报, **1990**, 11, 1155

A THEORETICAL STUDY OF THE EFFECT OF AlR_3 ON THE CATALYTICAL ACTIVITY IN ZIEGLER-NATTA TYPE POLYMERIZATION OF α -OLEFINE

YU Chen, XUE Shilei, GUO Hongyou, CAO Weiliang,
REN Xingong, WANG Zuoxin

(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology Beijing, Post code: 100029)

ABSTRACT

The effect of AlR_3 on the catalytical activity in Ziegler-Natta type polymerization of α -olefine with ASED-MO method was studied. Changes in energy and related activation energies in the process of chain growths with and without the presence of AlR_3 were obtained. It is shown that AlR_3 enhances the activity of the catalyst remarkably. The function of AlR_3 was discussed theoretically in terms of ASED-MO method.

Key words ASED-MO, Ziegler-Natta